

## Потери моноциклических ароматических углеводородов при экстракционном извлечении из водной фазы

**\*Т.В. Антонова, С.В. Усова**

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
Российская Федерация, 644077, г. Омск, ул. Мира, 55а

\*Адрес для переписки: Антонова Татьяна Владимировна, E-mail: antonova\_omgu@rambler.ru

Поступила в редакцию 11 июля 2017 г., после доработки – 29 ноября 2017 г.

Для определения углеводородов (УВ) в природных и сточных водах сумму УВ экстрагируют, пренебрегая потерями наиболее растворимых в воде и самых токсичных УВ – моноциклических аренов. Рекомендации по условиям экстракции противоречивы, потери УВ не изучались. Цель работы – оценить возможность количественного извлечения аренов при определении УВ в водах. Для этого методами ИК- и УФ-спектрометрии определяли степень извлечения (R, %) наиболее растворимых аренов  $C_6$ – $C_9$  из модельных водных растворов, используя обычно применяемые экстрагенты (гексан, тетрахлорметан) и варьируя условия экстракции. Установлено, что оптимальное время контакта фаз при извлечении аренов равно 5 минутам. Значения R при однократной экстракции составляют 30–80 % в зависимости от природы арена и экстрагента. Влияние начальной концентрации аренов на величину R незначимо. Введение высаливателей, увеличение объема экстрагента и повторная обработка пробы экстрагентом уменьшают потери, но не приводят к их исключению (во всех случаях  $R < 90$  %). Таким образом, экстракция суммы УВ даже в оптимальных условиях ведет к заниженным результатам анализа. Систематические погрешности будут тем выше (по модулю), чем выше доля аренов в смеси УВ.

**Ключевые слова:** гидрохимический анализ, ароматические углеводороды, экстракция, степень извлечения, систематические погрешности анализа.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 4, pp. 307-314

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.4.004

## Loss of monocyclic aromatic hydrocarbons during the extraction from the aqueous phase

**\*T.V. Antonova, S.V. Usova**

Dostoevsky Omsk State University, Russian Federation, 644077, Omsk, Mira str., 55a

\*Corresponding author: Tat'iana V. Antonova, E-mail: antonova\_omgu@rambler.ru

Submitted 11 July 2017, received in revised form 29 November 2017

In order to determine the total content of hydrocarbons (HCs) in natural and waste waters the sum of HCs was extracted, and the possibility of incomplete extraction of most soluble and most toxic HCs – monocyclic arenes – was neglected. The recommendations on the optimal extraction conditions were found to be quite contradictory, while the data for arenes losses was not studied. The purpose of this research was to examine the possibility of quantitative extraction of arenes during HCs determinations. We have measured the extraction degree (R, %) for the most soluble  $C_6$ – $C_9$  arenes from model aqueous solutions in optimized conditions by IR and UV spectrometry with hexane and carbon tetrachloride as extractants. The influence of different factors on the extraction degree was investigated. It was established that the optimal phases contact time was 5 minutes. R values for a single extraction made up 30%–80% depending on the arenes and the extractants nature. The influence of the initial concentration of arenes on R value was not statistically significant. The introduction of salting-out reagents, the increase of extractants volume and the repeated treatment of the sample reduced the losses of arenes, but did not lead to their complete elimination (in all cases  $R < 90$  %). The incompleteness of arenes extraction led to the underestimated results of water analysis. The bigger was the share of arenes in the sum of HCs the bigger was the error value by modulus.

**Keywords:** hydrochemical analysis, aromatic hydrocarbons, extraction, extent of extraction, systematic errors of the analysis.

## ВВЕДЕНИЕ

Моноциклические ароматические углеводороды (арены) являются опасными токсикантами. Бензол, толуол и другие арены попадают в водоемы в основном в составе сточных вод промышленных предприятий. Гидрохимические лаборатории определяют как суммарное содержание всех углеводородов ( $C_{\Sigma}$ ), так и содержания отдельных аренов, а иногда и суммарное содержание аренов ( $C_{Ar}$ ). Индивидуальные арены определяют методом ГЖХ, предварительно экстрагируя их органическими растворителями [1]. Для оценки  $C_{Ar}$  экстрагируют все углеводороды (УВ), измеряют

**Таблица 1**

Растворимость (S) некоторых углеводородов в воде при 25 °C [6]

**Table 1**

The solubility (S) of some hydrocarbons in water at 25 °C [6]

Моноциклические арены			Другие углеводороды		
Название	Формула	S, мг/дм <sup>3</sup>	Название	Формула	S, мг/дм <sup>3</sup>
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1790	Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	31
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	526	Фенантрин	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	1.2
Этилбензол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	169	n-Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.36
o-Ксилол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	178	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.08
p-Ксилол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	162	n-Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.014
m-Ксилол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	161	Бенз[а]пирен	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	0.004

обобщенный аналитический сигнал аренов методами ИК-спектрометрии, УФ-спектрометрии или флуориметрии, а затем вычисляют  $C_{Ar}$  в пересчете на некоторый арен [2] или без такого пересчета [3]. В зависимости от типа воды величина  $C_{Ar}$  составляет 10<sup>-6</sup>-10<sup>-1</sup> г/дм<sup>3</sup>. Доля аренов в сумме всех УВ, находящихся в воде, иногда превышает 50 % [4-6].

Равновесная растворимость аренов в воде намного выше, чем растворимость других УВ (табл. 1), поэтому в ходе экстракционного извлечения УВ часть аренов может быть потеряна. По некоторым данным, степень извлечения аренов (R, %) за одну экстракцию составляет всего 20 %, тогда как остальные УВ извлекаются на 85 % [4]. По другим данным, при использовании лучших экстрагентов для концентрирования УВ (тетрахлорметана (CCl<sub>4</sub>) или n-гексана (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)) степени извлечения индивидуальных аренов при однократной экстракции составляют 80-90 %, однако дополнительным источником потерь может быть упаривание экстракта перед измерением аналитического сигнала [5]. В любом случае потери аренов должны приводить к заниженным значениям  $C_{\Sigma}$  и особенно  $C_{Ar}$ . В известных методиках гидрохимического анализа потери аренов не учитываются [7-14]. Рекомендуемые разными авторами условия извлечения суммы УВ сильно различаются (табл. 2).

Поскольку потери аренов при экстракции УВ могут привести к недооценке загрязненности водоемов [15, 16], проблема требует специального исследования. Однако наши предшественники, за исключением P.G. Desideri [5], изучали либо экстракцию нефтепродуктов в целом, либо экстракцию тя-

**Таблица 2**

Условия экстракционного извлечения углеводородов, рекомендуемые в некоторых методиках гидрохимического анализа

**Table 2**

Extraction conditions of hydrocarbons recommended by some methods of hydrochemical analysis

Тип воды	Экстрагент	τ, мин.	Соотношение объемов*	Число экстракций	Метод анализа	Литература
Морская	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , CCl <sub>4</sub>	не указ.	200	1-2	ГЖХ	[5]
Питьевая	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1	10	1	Фл	[7]
Питьевая	CCl <sub>4</sub>	3 - 5	> 10	1	ИК	[8]
Морская	CCl <sub>4</sub>	15	80 - 200	1	ИК	[9]
Природная, сточная	CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub>	10	20	1	УФ	[10]
То же	CHCl <sub>3</sub>	> 10	25	2	Грав.	[11]
То же	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2	30	3	Грав.	[12]
Любая	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> и др.	> 20	> 5	1	ГЖХ	[13]
Природная, минеральная	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	не указ.	> 20	2	ГЖХ	[14]

Обозначения: ГЖХ – газожидкостная хроматография, ИК – спектрометрия в ИК-области, УФ – спектрометрия в УФ-области, Фл – флуориметрия, Грав. – гравиметрия; \* – при единичной экстракции, без учета последующего упаривания экстракта.

Notation: ГЖХ – gas-liquid chromatography, ИК – spectrometry in the infrared region, УФ – spectrometry in the UV region, Фл – fluorimetry, Грав. – gravimetry; \* – during a single extraction the subsequent evaporation of the extract was not taken into account.

желых ароматических УВ (полиаренов), извлекаемых значительно лучше, чем арены [17].

Цель данного исследования – оценить возможность количественного извлечения моноциклических аренов  $C_6$ – $C_9$  *n*-гексаном и тетрахлорметаном из модельных водных растворов в предварительно оптимизированных условиях. Результаты подобных исследований важны для разработки и оптимизации высокоточных методик гидрохимического анализа, в частности, методик оценки загрязненности природных вод нефтепродуктами.

## Методика эксперимента

В качестве модельных соединений использовали индивидуальные арены, содержащие от 6 до 9 атомов углерода: бензол, толуол, *o*- и *p*-ксилолы, этилбензол и изопропилбензол. Их водные растворы с концентрацией 0.1 г/дм<sup>3</sup> готовили по точным навескам реактивов квалификации «х.ч.». Рабочие растворы меньшей концентрации, а также многокомпонентные растворы, содержащие несколько индивидуальных аренов, готовили в день исследования. Концентрации аренов в приготовленных растворах не превышали их равновесную растворимость в воде. Экстрагенты ( $CCl_4$  и  $C_6H_{14}$ ) квалификации «ос.ч.» и «х.ч.» применяли без дополнительной очистки. Чистоту экстрагентов проверяли по светопоглощению в УФ-области спектра.

Экстракцию аренов из водных растворов, подкисленных серной кислотой до  $pH \approx 2$  в соответствии с [8, 11], проводили при 20–25 °С в делительных воронках при непрерывном перемешивании. Предварительные эксперименты показали, что степень извлечения аренов при этом значении  $pH$  несколько выше, чем в нейтральной или щелочной среде. Обычно соотношение объемов водной и неводной фаз ( $N = V_B/V_3$ ) равнялось 10, как то рекомендовано в работах [7, 8]. В качестве высаливателя добавляли хлорид или сульфат натрия. Экстракты аренов в  $CCl_4$  дополнительно осушали безводным сульфатом натрия. Гексановые экстракты фотометрировали в области 250–270 нм с помощью спектрометра СФ-2000, применяя кварцевые кюветы с толщиной слоя раствора 10.0 мм. Оптические плотности тетрахлорметановых экстрактов находили с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 в области 3000–3150 см<sup>-1</sup>, используя кюветы из ZnSe (50.00 мм). Раствором сравнения служил соответствующий экстрагент. Концентрации аренов в экстрактах находили по градуировочным графикам, построенным по стандартным растворам тех же аренов в том же растворителе.

Для каждой комбинации условий проводили по три параллельных определения, а полученные значения  $R$  обрабатывали по общепринятому статистическому алгоритму, предполагающему нормальное распределение случайных погрешностей ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ). Достоверность различия средних значений  $R$  проверяли с помощью  $t$ -критерия, аддитив-

ность экстракции смесей – с помощью  $3s$ -критерия [18]. Результаты, полученные УФ-спектрометрическим методом, имели более высокую сходимость ( $s_r < 0.05$ ), чем при использовании ИК-спектрометрии ( $s_r < 0.10$ ). По-видимому, различие связано не с погрешностями измерений, а с дополнительной операцией обезвреживания тетрахлорметановых экстрактов перед измерением сигнала в ИК-области спектра.

## Результаты и их обсуждение

В ходе эксперимента поочередно варьировали время контакта фаз, природу и начальную концентрацию аренов, соотношение объемов фаз, концентрацию высаливателя и другие факторы.

**Динамика извлечения аренов.** Продолжительность контакта фаз при однократной экстракции (далее  $\tau$ ) должна существенно влиять на степень извлечения УВ. Однако значения  $\tau$ , указанные в известных методиках (табл. 2), недостаточно обоснованы и не согласуются друг с другом. Мы экстрагировали арены из их водных растворов при выбранном соотношении объемов фаз ( $N = 10$ ), варьируя время контакта  $\tau$ . В качестве примера на рис. 1 представлены данные по извлечению *o*-ксилола тетрахлорметаном и *n*-гексаном. Межфазное равновесие устанавливается довольно быстро, приблизительно за 5 минут. Именно это значение  $\tau$  использовали во всех последующих экспериментах, что согласуется с рекомендациями [5, 8], но противоречит другим документам. Так, методика [7] предполагает однократную экстракцию УВ *n*-гексаном в течение одной минуты. С учетом полученных нами данных, в этом случае значительная доля аренов не успеет перейти в экстракт. С другой стороны, в методике [9] рекомендуется встряхивать делительную воронку в течение 15 минут; такое время кон-

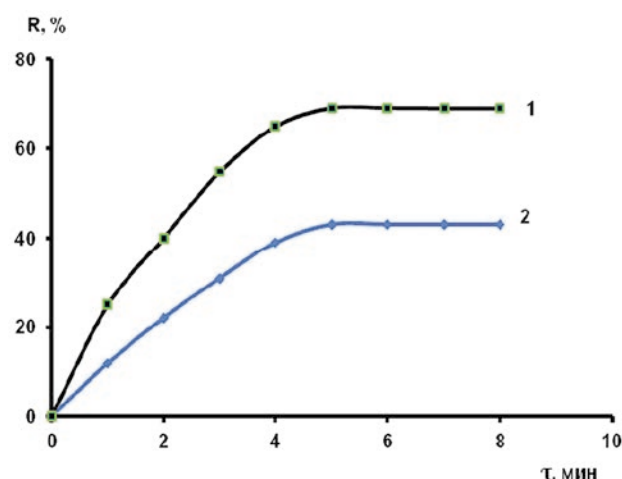


Рис. 1. Зависимость степени извлечения *o*-ксилола от времени контакта фаз при однократной экстракции тетрахлорметаном (1) и *n*-гексаном (2)

Fig. 1. Dependence of *o*-xylene extraction degree on the contact time of phases during a single extraction with carbon tetrachloride (1) and *n*-hexane (2)

такта фаз представляется слишком большим. Для окончательного решения вопроса о необходимом и достаточном времени контакта фаз надо изучить, как влияет на время установления экстракционного равновесия начальная концентрация аренов, интенсивность перемешивания и некоторые другие факторы, т.е. желательно детальное исследование кинетики экстракции.

**Природа экстрагента.** В табл. 3 приведены степени извлечения некоторых аренов в условиях установившегося равновесия. По нашим данным, тетрахлорметан является более эффективным экстрагентом, чем *n*-гексан (при прочих равных условиях). Однако ни тот, ни другой экстрагент не обеспечивают полного извлечения аренов в ходе единичной экстракции. Важно, что в среде *n*-гексана обобщенный аналитический сигнал аренов измеряется в УФ-области спектра с большей чувствительностью, чем в ИК-области в среде  $\text{CCl}_4$ . Поэтому при определении индивидуальных аренов или их суммарного содержания лучше применять *n*-гексан. Определяя же суммарное содержание всех УВ, лучше использовать  $\text{CCl}_4$ . Это позволяет закончить анализ ИК-спектрометрическим методом, который обеспечивает более точную оценку  $C_{\Sigma}$  [15, 16].

**Влияние начальной концентрации аренов** изучали, экстрагируя *n*-гексаном индивидуальные арены из растворов с разными значениями  $C_B$ . Примером могут быть данные по извлечению бензола из водных растворов с концентрациями, равными 28, 49 и 61 мг/дм<sup>3</sup> ( $N = 20$ ). Усредненные значения  $R$  в этих случаях оказались равными 30; 28 и 26 %. С учетом сходимости измерений влияние  $C_B$  на степень извлечения бензола следует считать незначимым ( $\alpha > 0.05$ ). Аналогичные результаты были получены и для других аренов, в частности, для толуола и *p*-ксилола при  $N = 10$ . В этих случаях степени извлечения  $R$  были выше, но различия между средними значениями  $R$  на разных уровнях концентрации для каждого арена также были незначимы ( $\alpha > 0.05$ ).

Таблица 3

Степени извлечения некоторых аренов разными экстрагентами в условиях установившегося межфазного равновесия

Table 3

Extraction degrees of some arenes with different extractants at the steady interfacial equilibrium

Арен	$R, \%$	
	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
Бензол	$35 \pm 3$	$27 \pm 2$
Толуол	$73 \pm 5$	$37 \pm 2$
<i>p</i> -Ксилол	$72 \pm 4$	$44 \pm 3$
<i>o</i> -Ксилол	$69 \pm 3$	$43 \pm 1$
<i>m</i> -Ксилол	$79 \pm 5$	$49 \pm 2$

Примечание:  $C_B = 10 \text{ мг/см}^3$ ;  $N = V_B/V_g = 10$ .

Commentary:  $C_w = 10 \text{ мг/см}^3$ ;  $N = V_w/V_e = 10$ .

Полученные результаты свидетельствуют о приблизительном постоянстве коэффициентов распределения ( $D$ ) индивидуальных аренов в системе вода – *n*-гексан. Эти коэффициенты рассчитывали по классическим формулам, связывающим степень извлечения, коэффициент распределения и отношение объемов фаз при единичной экстракции [19],

$$R' = D / (N + D), \quad (1)$$

$$D = NR' / (1 - R'), \quad (2)$$

где символом  $R' = 0.01R$  обозначена степень извлечения, в долях единицы.

Вычисленные по формуле (2) коэффициенты распределения оказались ниже, чем приведенные в справочнике [20]. Так, при экстракции толуола тетрахлорметаном коэффициент распределения толуола по нашим данным равен 27, тогда как по данным [20]  $D = 41.7$ . Довольно низкие значения коэффициентов распределения (менее 20 единиц) были получены и для остальных аренов, особенно при их извлечении *n*-гексаном. Выявленные различия можно объяснить тем, что мы не применяли высаливатели.

**Соотношение объемов фаз.** В известных методиках определения УВ в водах рекомендуемые соотношения объемов пробы и экстрагента сильно различаются (табл. 2). В соответствии с формулой (1), при прочих равных условиях потери аренов должны уменьшаться по мере увеличения объема экстрагента и снижения коэффициента концентрирования ( $N$ ), что и наблюдалось на практике (табл. 4). Однако устранить потери аренов не удастся даже при  $N = 2$ . Объем экстрагента, обеспечивающий желаемую степень извлечения ( $R'$ ) любого арена, может быть вычислен по формуле (3), которую легко вывести из (1):

$$V_g = V_B / N = V_B R' / D (1 - R'). \quad (3)$$

Будем считать максимально допустимым 5-процентный уровень потерь. Расчет по формуле (3) показывает, что для обеспечения условия  $R' > 0.95$  при  $D < 20$  потребуется объем экстрагента

Таблица 4

Влияние соотношения объемов фаз ( $N$ ) на степень извлечения некоторых аренов из 100 см<sup>3</sup> водного раствора

Table 4

The effect of phases volumes ratio ( $N$ ) on the extraction degree of some arenes from the 100 cm<sup>3</sup> of aqueous solution

Арен	Экстрагент	$R, \%$		
		$N = 20$ $V_g = 5.0 \text{ см}^3$	$N = 10$ $V_g = 10.0 \text{ см}^3$	$N = 5$ $V_g = 20.0 \text{ см}^3$
Бензол	$\text{CCl}_4$	$32 \pm 1$	$35 \pm 3$	$40 \pm 2$
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$19 \pm 1$	$27 \pm 3$	$31 \pm 2$
Толуол	$\text{CCl}_4$	$55 \pm 3$	$73 \pm 5$	$82 \pm 4$
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$21 \pm 1$	$37 \pm 2$	$51 \pm 1$

та, не меньший, чем объем исходной пробы. Но в этом случае не удастся сконцентрировать арены и точно измерить их концентрации в экстрактах из природных вод ИК- или УФ-спектрометрическими методами. Именно поэтому экстракты нередко упаривают, добиваясь концентрирования УВ, но пренебрегая потерями легких УВ.

Формула (3) позволяет рассчитать минимальное значение  $D$ , обеспечивающее высокую степень извлечения произвольного углеводорода при заданной степени его концентрирования в ходе единичной экстракции. Для того, чтобы при  $N = 10$  потери не превышали 5 % отн., величина  $D$  должна быть выше 190 единиц, но для аренов  $C_6$ - $C_9$  реальные значения  $D$  намного ниже [20]. Повысить коэффициенты распределения аренов до желаемого уровня теоретически можно, вводя высаливатель.

**Влияние высаливателей.** Известно, что введение сильных электролитов в водные растворы приводит к снижению растворимости неполярных соединений. Поэтому в некоторых методиках гидрохимического анализа рекомендуется перед экстракцией УВ добавлять в водную фазу хлорид или сульфат натрия в концентрации 40 г/дм<sup>3</sup> [8]. Мы использовали этот прием в ходе экстракции индивидуальных аренов из подкисленных водных растворов при  $N = 10$ . В присутствии хлорида натрия степени извлечения всех модельных аренов несколько повышаются (табл. 5). Величина  $R$  возрастает при увеличении концентрации высаливателя вплоть до 40 г/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее повышение концентрации уже не влияет на полноту извлечения аренов. Аналогичные результаты были получены и в присутствии  $Na_2SO_4$ . К сожалению, прирост  $R$  за счет высаливания оказался сравнительно небольшим (примерно на 10 % абс.), для некоторых аренов эффект незначим. Очевидно, введение высаливателей несколько снижает потери аренов, но не может довести их до пренебрежимо малого уровня.

**Повторные экстракции.** Потери аренов можно снизить и другим путем, проводя повторные экстракции и объединяя полученные экстракты. Если

**Таблица 5**

Влияние высаливателя на степень экстракционного извлечения аренов  $n$ -гексаном из их водных растворов ( $C_b = 20$  мг/дм<sup>3</sup>) при  $N = 10$

**Table 5**

The influence of vicariates on the arenes extraction degree with  $n$ -hexane from the aqueous solution ( $C_b = 20$  mg/dm<sup>3</sup>) when  $N = 10$

Арен	R, %	
	без NaCl	$C_{NaCl} = 40$ г/дм <sup>3</sup>
Бензол	41 ± 5	49 ± 4
Толуол	35 ± 4	37 ± 3
о-Ксилол	32 ± 6	44 ± 3
п-Ксилол	33 ± 4	44 ± 6
м-Ксилол	44 ± 4	49 ± 5
Этилбензол	32 ± 5	39 ± 4

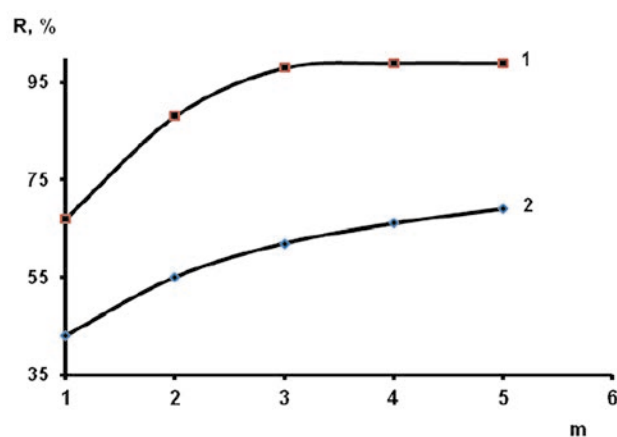


Рис. 2. Зависимость степени извлечения о-ксилола от числа повторных экстракций: 1 –  $CCl_4$ ; 2 –  $n$ -гексан

Fig. 2. Dependence of the o-xylene extraction degree on the number of repeated extractions: 1 –  $CCl_4$ ; 2 – n-hexane

соотношение объемов фаз и коэффициент распределения аналита при повторных экстракциях не меняются, величину  $R_m$ , выраженную в долях единицы, можно прогнозировать по известной формуле

$$R_m = 1 - (1 - R')^m. \quad (4)$$

Если подставить в эту формулу значения  $R'$ , полученные при однократной экстракции разных аренов  $n$ -гексаном (табл. 3), величина  $R_m$  не достигнет желаемого уровня  $R_m = 0.95$  даже при  $m = 4$ . Экспериментальная проверка (рис. 2) показала, что реальные потери аренов даже выше, чем прогнозируемые. Аналогичные расчеты показывают, что количественное извлечение аренов тетрахлорметаном может быть достигнуто при  $m = 3$ , что было подтверждено в эксперименте. Однако трехкратная обработка пробы токсичным тетрахлорметаном неприемлема по соображениям техники безопасности.

**Совместное извлечение разных УВ.** При определении суммарного содержания аренов в водах важно, чтобы степень извлечения каждого арена не изменялась в присутствии других аренов. Для проверки аддитивности экстракции использовали модельные многокомпонентные водные растворы, содержащие 2-6 разных аренов. Примерами могут служить смеси, представленные в табл. 6. Смеси аренов экстрагировали  $n$ -гексаном при  $N = 10$ . Суммарное содержание аренов в экстракте ( $C_{\Sigma}$ ) в пересчете на м-ксилол находили по величине оптической плотности экстракта при 254 нм с помощью соответствующей градуировочной зависимости. Поскольку удельные коэффициенты поглощения разных аренов при 254 нм различаются незначительно, а м-ксилол определяется со средней чувствительностью, погрешность, вызванная внутригрупповой селективностью сигналов, пренебрежимо мала [21]. Степень извлечения аренов

Таблица 6

Экстракционное извлечение смесей аренов н-гексаном при  $N = 10$ 

Table 6

Extraction of arenes mixtures with n-hexane at  $N = 10$ 

№ смеси	Концентрации аренов в водном растворе, мг/дм <sup>3</sup>							Найдено в экстракте*, мг/дм <sup>3</sup>	$R_{\Sigma}$ , %	$R_{\text{расч.}}$ , %
	Б	Т	оК	мК	пК	ЭБ	$C_{\Sigma}$			
1	1.7	1.8	1.5	1.9	2.3	2.0	11.2	6.4	57	56
2	0.90	0.93	2.9	2.3	2.7	1.1	10.8	6.0	56	55
3	3.4	3.6	3.0	3.7	4.5	3.8	22.0	9.9	45	46.
4	1.8	1.9	5.8	5.5	5.4	2.2	22.6	10.8	48	46

Примечания: \* – в пересчете на м-ксилол; Б – бензол, Т – толуол, оК – о-ксилол, мК – м-ксилол, пК – п-ксилол, ЭБ – этилбензол.

Commentary: \* – in terms of m-xylene; Б – benzene, Т – toluene, оК – o-xylene, мК – m-xylene, пК – p-xylene, ЭБ – ethyl benzene.

из многокомпонентных водных растворов ( $R_{\Sigma}$ ) находили по формуле (5)

$$R_{\Sigma} = \frac{C_{\Sigma 3} \cdot V_3}{C_{\Sigma} \cdot V_B} \cdot 100\% \quad (5)$$

Найденные для нескольких смесей значения  $C_{\Sigma 3}$  и  $R_{\Sigma}$  приведены в табл. 6. Ожидаемую суммарную концентрацию аренов в экстракте  $C_{\Sigma 3}$  рассчитывали с учетом состава модельных смесей аренов и найденных ранее значений  $R$  для каждого арена в отдельности. Подстановка  $C_{\Sigma 3}$  в формулу (5) позволяет рассчитать ожидаемую степень извлечения аренов. Реальные и ожидаемые значения  $R_{\Sigma}$  оказались довольно близкими, а различия между ними – статистически не значимыми. Следовательно, арены, входящие в состав многокомпонентных водных растворов, экстрагируются н-гексаном независимо друг от друга (аддитивно). С практической точки зрения важно, что экстракционное извлечение нескольких аренов при их одновременном присутствии в водной фазе проходит так же, как и извлечение индивидуальных аренов, т. е. не количественно.

При одновременном извлечении аренов и алканов (или циклоалканов) степень извлечения аренов остается приблизительно такой же, как в отсутствие неароматических соединений (при прочих равных условиях). Так степень извлечения смеси аренов (10.0 и 1.0 мг/дм<sup>3</sup>) составляет 42 и 62 %, а в присутствии н-декана и циклогексана в соизмеримых концентрациях – 41 и 65%, соответственно. Независимость извлечения разных УВ следует учитывать при разработке соответствующих методик анализа.

## Заключение

Проведенный эксперимент показал, что потери моноциклических аренов при их извлечении из водных растворов обычно применяемыми экстрагентами нередко превышают 50 %. Оптимизация времени контакта фаз и введение высаливателя приводят к снижению потерь аренов, но не устраняют их. Другие традиционные приемы – увеличе-

ние объема экстрагента и введение повторных экстракций – в данном случае малоэффективны. Их применение ведет к получению сильно разбавленных экстрактов, вплоть до невозможности определить в них концентрацию аренов спектрометрическими методами. При этом растут трудоемкость и длительность анализа, а также вредное воздействие экстрагента на исполнителя анализа (особенно в случае  $CCl_4$ ). Но и в «оптимизированных» таким образом условиях степень извлечения моноциклических аренов не превышает 90 %. Потери аренов должны приводить к значимым систематическим погрешностям при определении индивидуальных аренов или при оценке их суммарного содержания в водах. При определении суммарного содержания УВ в виде интегрального показателя «нефтепродукты» (углеводородный индекс, TPH) погрешности будут тем выше, чем выше доля аренов в смеси всех УВ, находящихся в водной фазе.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Омской области (грант р\_а 16-43-550479, 2017г.). Авторы выражают благодарность докторам химических наук В.И.Вершинину, И.В.Власовой и А.С.Фисюку за участие в обсуждении проекта статьи. В выполнении эксперимента принимали участие студенты А.В.Мамонтова и Д.В.Петров.

## Acknowledgements

The paper was written with the financial support of RFBR (RFFI)<sup>1</sup> and the Ministry of education and science of Omsk oblast (grant RA 16-43-550479, 2017). The authors express their gratitude to the Senior Doctors of Chemistry V. I. Vershinin, I. V. Vlasova and A. S. Fisyuk for their participation in the discussion of the project, and to the students A. V. Mamontova and D. V. Petrov, who also took part in the experiment.

1 RFFI = Russian Foundation For Basic Research



## ЛИТЕРАТУРА

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб.: Анатолия, 2000. 250 с.
2. Количественное определение углеводородов с использованием численного поддиапазонного интегрирования инфракрасных спектров / С.С.Волкова [и др.] // Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 5. С. 807-810.
3. Бурюкина П.А., Власова И.В., Миргалеева Р.Р. Оценка суммарного содержания аренов в технических водах методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом множественной линейной регрессии // Вестник Омского университета. 2016. № 3. С. 54–58.
4. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) / И.И. Леоненко [и др.] // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т.5, № 2. С. 58-72.
5. Desideri P.G., Lepri L. Concentration, separation and determination of hydrocarbons in sea water // J. Chrom. 1984. V.284, № 10. P.167-178.
6. Ming Yang. Measurement of Oil in Produced Water // Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies: Lee K., Neff J. (eds). N.Y.: Springer. 2011. P. 60-61.
7. Методические указания МУК 4.1.1262-03. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 1 апреля 2003 г.). М.: Минздрав России, 2003. 12 с.
8. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. М.: Госиздат России. 15 с.
9. РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. Под ред. С.Г.Орадовского. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 264 с.
10. ПНД Ф 14.1:2.62-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием (утв. Минприроды 20.03.1996). М.: Стандартинформ, 2004. 9 с.
11. ПНД Ф 14.1:2.116-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. М.: Стандартинформ, 1997. 9 с.
12. EPA Method 1664. Revision A. Hexane extractable material and silica gel treated n-hexane extractable material by extraction and gravimetry. Washington: EPA, 1999. 23 p.
13. ГОСТ Р 52406-2005. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2006. 19 с.
14. Коренман Я.И., Сельманщук Н.Н. Концентрирование следов нефтепродуктов при анализе вод // Концентрирование органических соединений. М., Наука. 1990. Т. 10. С. 221-228.
15. Vershinin V.I., Petrov S.V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations // Talanta. 2016. V.148, № 1. P. 163-169.
16. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, №2. С. 31-35.

17. Гомеля Н.Д., Калабина Л.В., Хохотва А.П. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения суммарного содержания тяжелых нефтепродуктов в воде // Химия и технология воды. 1999. Т. 21, № 6. С. 611-614.
18. Власова И.В., Вершинин В.И., Цюпко Т.Г. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 25-33.
19. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
20. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений: Справочник. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1992. 336 с.
21. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных органических веществ (теория интегральных показателей). Омск: ОмГУ, 2016. 288 с.

## REFERENCES

1. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Ekologicheskie analizy pri razlivakh nefti i nefteproduktov* [Environmental analysis for oil spills and oil products] SPb, Anatoliia, 2000. 250 p. (in Russian).
2. Volkova S.S., Kudriavtsev A.A., Mil'chenko D.V., Iuffa A.Ia. [Quantitative determination of hydrocarbons using numerical subband integration of infrared spectra]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1997. V.70, no. 5, pp. 807-810 (in Russian).
3. Buriukina P.A., Vlasova I.V., Mirgaleeva R.R. [Estimation of the total content of arenes in technical waters by spectrophotometry in combination with the algorithm of multiple linear regression]. *Vestnik Omskogo universiteta* [Omsk University Bulletin], 2016, no. 3, pp. 54-58 (in Russian).
4. Leonenko I.I., Antonovich V.P., Andrianov A.M., Bezlutskaia I.V., Tsymbaliuk K.K. [Petroleum products determination techniques in waters and other environmental objects (review)]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2010, vol. 5, no. 2, pp. 58-72 (in Russian).
5. Desideri R.G., Lepri L. Concentration, separation and determination of hydrocarbons in sea water. *J. Chrom*, 1984, vol. 284, no. 10, pp.167-178.
6. Ming Yang. Measurement of Oil in Produced Water. *Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies*. Lee K., Neff J. (eds). N.Y, Springer, 2011, pp. 60-61.
7. Metodicheskie ukazaniia MUK 4.1.1262-03. *Izmerenie massovoi kontsentratsii nefteproduktov fluorimetricheskim metodom v probakh pit'evoi vody i vody poverkhnostnykh i podzemnykh istochnikov vodopol'zovaniia* (utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom RF 1 apreliia 2003 g.) [Methodical instructions of the IUK 4.1.1262-03. Measurement of the mass concentration of petroleum products by the fluorimetric method in samples of drinking water and surface and underground water sources (approved by the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation, April 1, 2003)]. Moscow Ministry of Health of Russia, 2003. 12 p. (in Russian).
8. GOST 51797-2001. *Voda pit'evaia. Metod opredeleniia soderzhaniia nefteproduktov* [State Standard 51797-2001. Drinking water. Method for determining the content of petroleum products]. Moscow, State Publishing House of Russia. 15 p. (in Russian)
9. RD 52.10.243-92. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu morskikh vod*. Pod red. S.G.Oradovskogo [Guidance Document 52.10.243-92. Guidelines for the chemical analysis of sea waters. Ed. SG Oradovsky]. SPb., Gidrometeoizdat, 1993. 264 p. (in Russian).

10. PND F 14.1:2.62-96. *Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii nefteproduktov v prirodnykh i ochishchennykh stochnykh vodakh metodom kolonochnoi khromatografii so spektrofotometricheskim okonchaniem* (utv. Minprirody 20.03.1996) [Environmental regulatory document of the federal level 14.1: 2.62-96. Quantitative chemical analysis of waters. Techniques to measure mass concentration of petroleum products in natural and purified sewage by column chromatography with a spectrophotometric termination. (Approved by the Ministry of Natural Resources on March 20, 1996)]. Moscow, Standartinform Publ., 2004. 9 p. (in Russian).
11. PND F 14.1:2.116-97. *Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii nefteproduktov v probakh prirodnykh i stochnykh vod metodom kolonochnoi khromatografii s gravimetricheskim okonchaniem* [Environmental regulatory document of the federal level 14.1: 2.116-97. Quantitative chemical analysis of waters. Techniques to measure mass concentration of petroleum products in samples of natural and waste water by column chromatography with gravimetric termination]. Moscow, Standartinform Publ., 1997. 9 p. (in Russian).
12. EPA Method 1664. Revision A. Hexane extractable material and silica gel treated n-hexane extractable material by extraction and gravimetry. Washington, EPA. 1999. 23 p.
13. GOST R 52406-2005. *Voda. Opredelenie nefteproduktov metodom gazovoi khromatografii*. [State Standard R 52406-2005. Water. Petroleum products determination by gas chromatography]. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 19 p. (in Russian).
14. Korenman Ia.I. *Kontsentrirovani sledov nefteproduktov pri analize vod / Ia.I. Korenman, N.N. Sel'manshchuk*. [Concentration of petroleum products traces in the analysis of water] In the book. "Concentration of organic compounds". Moscow, Nauka, 1990, V. 10, pp.221-228. (in Russian).
15. Vershinin V.I., Petrov S.V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations. *Talanta*, 2016. V.148, no. 1, pp. 163-169. doi: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
16. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. [Some methodological features of determining the level of oil pollution of aquatic ecosystems]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Material diagnostics], 2007, vol. 73, no. 2, pp. 31-35. (in Russian).
17. Gomelia N.D., Kalabina L.V., Khokhotva A.P. [Extraction and spectrophotometric method to determine the total content of heavy oil products in water]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Journal of Water Chemistry and Technology], 1999, V. 21, no. 6, pp. 611-614. (in Russian).
18. Vlasova I.V., Vershinin V.I., Tsiupko T.G. Methodology of spectrophotometric analysis of mixtures of organic compounds. The problem of nonadditivity of light absorption. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, V. 66, no. 1, pp. 22-30. doi: 10.1134/S1061934811010151
19. Korenman I.M. *Ekstraktsiya v analize organicheskikh veshchestv*. [Extraction in the analysis of organic substances] Moscow, Khimiya, 1977. 200 p. (in Russian).
20. Korenman Ia.I. *Koeffitsienty raspredeleniya organicheskikh soedinenii: Spravochnik* [Distribution coefficients of organic compounds: Handbook]. Voronezh, Voronezh SU [Voronezh State University], 1992. 336 p. (in Russian).
21. Vershinin V.I. *Opredelenie summarnogo soderzhaniia odnotipnykh organicheskikh veshchestv (teoriya integral'nykh pokazatelei)* [Total content determination of the same type of organic substances (the theory of integrated indicators)]. Omsk, OmsU, 2016. 288 p. (in Russian).